



1723

Attorney Docket No. Q65700
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

RECEIVED

NOV 07 2001

TC 1700

In re application of

Tadanori SUGIMOTO, et al.

Appln. No.: 09/918,498

Group Art Unit: 1723

Confirmation No.: 3223

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: August 1, 2001

For: ION CHROMATOGRAPHY SYSTEM FOR EXCHANGING AN ION EXCHANGER IN
A SUPPRESSOR AND A SUPPRESSOR MEANS

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Peter D. Olexy
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-238869

Date: November 5, 2001



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Tadanori SUGIMOTO, et al.
Filed: August 1, 2001
Q65700 Appln. No.: 09/918,498
Group Art Unit: 1723
(202) 293-7060 1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-238869

出 願 人

Applicant(s):

東ソー株式会社

RECEIVED

NOV 07 2001

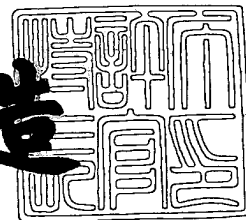
TC 1700

7-2

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3077353

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0250

【提出日】 平成12年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 30/00

【発明の名称】 サプレッサ内のイオン交換材を交換するイオンクロマト
グラフシステム及びサプレッサ手段

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南台 2 - 1 - 3 9 - 4 0 1

 【氏名】 杉本 忠則

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区中野島 1 - 6 - 1 2 - 9 7 7 D

 【氏名】 宮永 明義

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 田代 圓

 【電話番号】 (03)-3505-4471

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】サブレッサ内のイオン交換材を交換するイオンクロマトグラフシステム及びサブレッサ手段

【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料中の目的イオン種を分離手段により分離し、該分離手段からの溶出液をイオン交換材を保持したサブレッサ手段に導入して溶出液の電気伝導度を低下させ、そして該サブレッサ手段からの溶出液を検出器に導入して目的イオンを検出するイオンクロマトグラフシステムにおいて、前記サブレッサ手段として、測定用のイオン交換材を収容する本体と、未使用のイオン交換材を収容するチャンバと、任意回数の測定終了後に使用済イオン交換材を前記本体外に排出するとともに、前記チャンバに収容されたイオン交換材を前記本体に導入する自動交換手段とを備えたサブレッサ手段を具備する、前記イオンクロマトグラフシステム。

【請求項2】 前記サブレッサ手段は、3個のロータリー溝 a、b 及び c を有する6方切り替え式のロータリーバルブ、未使用のスラリー状イオン交換材を収容するチャンバ、チャンバ内のスラリー状イオン交換材を前記ロータリーバルブに導入するための移送液を収容する移送液タンク及び移送液を送液する送液手段とから構成され、前記分離手段からの流路はロータリー溝 a で前記検出手段への流路と連結され、前記送液手段から前記チャンバに至る流路はロータリー溝 b で第3のロータリー溝への流路と連結され、そして、ロータリー溝 b からの流路はロータリー溝 c で本体外に向かう流路と連結され、そして、ロータリー溝 a の前記分離手段側、ロータリー溝 a の前記検出手段側、ロータリー溝 b のロータリー溝 c 側には、それぞれイオン交換材を通過させないフィルタが設置されていることを特徴とする、請求項1のイオンクロマトグラフシステム。

【請求項3】 前記サブレッサ手段は、その両端が紐状イオン交換材のみを通過可能とするシール材で密閉された管、未使用の紐状イオン交換材を収容するチャンバ及びチャンバ内の紐状イオン交換材を前記管の一端から内部に導入し、他端から管外に排出する送り手段とから構成され、前記管の一方の端付近は前記分離手段からの流路と連結され、そして、前記管の他の端付近は前記検出手段への流

路に連結されていることを特徴とする、請求項1のイオンクロマトグラフシステム。

【請求項4】前記交換手段は、所定回数の測定毎に前記イオン交換材を新たなイオン交換材と交換するものであることを特徴とする、請求項1のイオンクロマトグラフシステム。

【請求項5】前記イオン交換材は、イオン交換樹脂又はイオン交換繊維であることを特徴とする、請求項1のイオンクロマトグラフシステム。

【請求項6】イオン交換材を保持したイオン交換手段であって、測定用のイオン交換材を収容する保持部と、未使用のイオン交換材を収容するチャンバと、任意回数の測定終了後に使用済イオン交換材を前記本体外に排出するとともに、前記チャンバに収容されたイオン交換材を前記本体に導入する自動交換手段とを備えたイオン交換手段。

【請求項7】前記イオン交換手段は、3個のロータリー溝a、b及びcを有する6方切り替え式のロータリーバルブ、未使用のスラリー状イオン交換材を収容するチャンバ、チャンバ内のスラリー状イオン交換材を前記ロータリーバルブに導入するための移送液を収容する移送液タンク及び移送液を送液する送液手段とから構成されていることを特徴とする、請求項5のイオン交換手段。

【請求項8】前記イオン交換手段は、その両端が紐状イオン交換材のみを通過可能とするシール材で密閉された管、未使用の紐状イオン交換材を収容するチャンバ及びチャンバ内の紐状イオン交換材を前記管の一端から内部に導入し、他端から管外に排出する送り手段とから構成されていることを特徴とする、請求項5のイオン交換手段。

【請求項9】前記交換手段は、所定回数の測定毎に前記イオン交換材を新たなイオン交換材と交換するものであることを特徴とする、請求項5のイオン交換手段。

【請求項10】前記イオン交換材は、イオン交換樹脂又はイオン交換繊維であることを特徴とする、請求項5のイオン交換手段。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、一定の測定毎に前記イオン交換材を新たなイオン交換材と交換する交換手段を備えたサプレッサ手段を具備するイオンクロマトグラフシステム及び、イオン交換材を自動的に新たなイオン交換材と交換するためのイオン交換手段に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

イオンクロマトグラフ（以下ICと略する）は、試料中の陽イオン又は陰イオンを分析するために多用されている技術である。ICでは、これらのイオン種を分離カラム等の分離手段で分離する際に溶離液を使用するが、溶離液の電気伝導度が高いと、分離手段からの溶出液を電気伝導度検出器で検出しても、目的であるイオン種に由来する微量の信号を検出できない。

【0003】

このため、従来から、分離手段で目的のイオン種を分離した後、溶出液中のイオンをサプレッサと呼ばれる手段を用いて弱イオン型に置換したうえで検出することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来知られたサプレッサには、以下のようなものがある。

【0005】

- (1) 充填床サプレッサ(特公昭56-23100号)、
- (2) イオン交換膜を用いるサプレッサ(特公昭62-29024号、特公平3-68344号、特公平3-44670号、特公平5-48423号各公報参照)、
- (3) カラム再生を繰り返すサプレッサ(特公平8-502830号、欧州公開特許第725272号各公報参照)、
- (4) 電気化学的再生サプレッサー(米国特許第5633171号、同第575

9405号各公報参照)。

【0006】

上記(1)の充填床サプレッサは、イオン交換樹脂を充填したカラムからなるサプレッサである。このサプレッサでは、サプレッサカラムに充填したイオン交換樹脂上のイオン交換基が、試料や溶出液に含まれる目的イオン種の対イオンによって置換されてしまうため、サプレッサカラムの容量により分析時間(測定回数)が必然的に制限され、これを克服するために容量が十分なカラムを用いると目的であるイオン種の分離能が低下してしまう、という課題がある。実際に、亜硝酸塩を定量する場合には、かかるサプレッサカラムの消耗により、測定結果が大幅に変動することが知られている。従って、前記イオン種の分離能の低下を防止しつつ、連続測定を行おうとするのであれば、サプレッサカラムを交換するか、または再生しなければならないが、サプレッサカラムはクロマトグラフにおける流路系に組み込まれているため、送液手段を停止し、流路系に加わっている圧力を解放しなければ上記交換や再生を行うことはできず、また、サプレッサカラムを交換等した後、前記流路系に異常なきことを確認したうえで、流路系の内圧等がそれまでに行った測定と同等であることを確認しなければ測定を再開できないという課題もある。なお、かかる課題については、日本特許第2750002号、特表平9-511838号公報に記載されている。

【0007】

上記(2)の膜サプレッサは、前記(1)の充填床サプレッサにおける課題を解決すべく提案されたものである。このサプレッサでは、連続測定を行った場合でも安定的なサプレス効果を得るため、イオン交換膜を隔てて溶出液と再生液を流通させ、溶出液中のイオンを弱イオン型に置換しつつ、それにより試料や溶出液に含まれる目的イオン種の対イオンによって置換されてしまったイオン交換膜上のイオン交換基を再生する。膜サプレッサでは、充填型サプレッサでは困難な長時間(多数回)の連続測定が可能であるが、しかしながら、特にイオン交換基を安定的に再生するため、再生液を安定的かつ常時流通させなければならず、このため、高精度のポンプ又はデバイスが必要で、しかも廃液が大量に発生するという環境的、コスト的な課題が発生する。また更には、イオン交換膜の機械的強

度には制限があり、何らかの理由によってサプレッサ内の背圧が増大すると、膜が破壊され、再生液が溶出液に混入して目的イオン種の検出が不可能になるという課題もある。なお、かかる課題については、日本特許2750002号、特表平9-511838号公報に記載されている。

【0008】

上記(3)のカラム再生を繰り返すサプレッサも、前記(1)の充填床サプレッサにおける課題を解決すべく提案されたものである。このサプレッサでは、連続測定可能とするため、流路切り替え装置を使用して少なくとも2本のサプレッサカラムを選択使用できる流路系にしておき、うち一本のサプレッサカラムを用いて測定を行っている間に他のサプレッサカラムに対しては再生液を供することで、前記一本のサプレッサカラムで溶出液中のイオンを弱イオン型に置換しつつ、前記他のサプレッサ中のイオン交換樹脂のイオン交換基を再生するのである。そしてこのサプレッサでは、(1)の充填床サプレッサでは困難な長時間(多数回)の連続測定が可能であり、また、一本のサプレッサカラム当たりの容量を少なくできるため、分離能の低下を抑えることができるが、しかしながら、実質的には2~3本程度のサプレッサカラムを切り替えて使用しなければならないため、短期間でサプレッサカラムを再生するために再生液を安定的かつ常時流通させるためのポンプ又はデバイスが必要で、しかも廃液が大量に発生するという環境的、コスト的な課題が発生する。また更には、サプレッサカラム内に充填されたイオン交換樹脂が、長期間の繰り返し使用の間にある種の重金属又は有機物に汚染され、通常使用する再生液(例えば20mmol/Lの H_2SO_4 及び NaOH)では十分に再生できず、サプレッサ能力が低下してしまうという課題もある。

【0009】

上記(4)の電気化学的再生サプレッサは、一方のサプレッサカラム溶出液を他方のサプレッサカラムに導入した後、後者からの溶出液を電気分解して再生するものである。しかしながら、このサプレッサにおいても、電極面積と印加電圧の関係による制限で、サプレッサ内形状が目的イオン種の分離能を低下させてしまうという課題がある。

【0010】

従って本発明は、上記した従来技術における課題、特に再生液を連続的に流通させる必要がなく、従って廃液の排出を極力防止できるとともに、サプレス効果の低減や目的イオン種の分離能の低下を招くことなしに、連続的に多数回の測定を実施して、試料中の微量イオン種を高感度に測定するためのICシステム等の提供を目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するためになされた本願請求項1の発明は、試料中の目的イオン種を分離手段により分離し、該分離手段からの溶出液をイオン交換材を保持したサプレッサ手段に導入して溶離液の電気伝導度を低下させ、そして該サプレッサ手段からの溶出液を検出器に導入して目的イオンを検出するイオンクロマトグラフシステムにおいて、前記サプレッサ手段として、測定用のイオン交換材を収容する本体と、未使用のイオン交換材を収容するチャンバと、任意回数の測定終了後に使用済イオン交換材を前記本体外に排出するとともに、前記チャンバに収容されたイオン交換材を前記本体に導入する自動交換手段とを備えたサプレッサ手段を具備する、ICシステムである。

【0012】

本願請求項2の発明は、請求項1の発明にかかり、前記サプレッサ手段が、3個のロータリー溝a、b及びcを有する6方切り替え式のロータリーバルブ、未使用のスラリー状イオン交換材を収容するチャンバ、チャンバ内のスラリー状イオン交換材を前記ロータリーバルブに導入するための移送液を収容する移送液タンク及び移送液を送液する送液手段とから構成され、前記分離手段からの流路はロータリー溝aで前記検出手段への流路と連結され、前記送液手段から前記チャンバに至る流路はロータリー溝bで第3のロータリー溝への流路と連結され、そして、ロータリー溝bからの流路はロータリー溝cで本体外に向かう流路と連結され、そして、ロータリー溝aの前記分離手段側、ロータリー溝aの前記検出手段側、ロータリー溝bのロータリー溝c側には、それぞれイオン交換材を通過させないフィルタが設置されていることを特徴とする。本願請求項3の発明は、請

求項1の発明にかかり、前記サプレッサ手段は、その両端が紐状イオン交換材のみを通過可能とするシール材で密閉された管、未使用の紐状イオン交換材を収容するチャンバ及びチャンバ内の紐状イオン交換材を前記管の一端から内部に導入し、他端から管外に排出する送り手段とから構成され、前記管の一方の端付近は前記分離手段からの流路と連結され、そして、前記管の他の端付近は前記検出手段への流路に連結されていることを特徴とする。

【0013】

本願請求項4の発明は、請求項1の発明にかかり、前記交換手段が所定回数の測定毎に前記イオン交換材を新たなイオン交換材と交換するものであることを特徴とする。本願請求項5の発明は、請求項1の発明にかかり、前記イオン交換材がイオン交換樹脂又はイオン交換繊維であることを特徴とする。

【0014】

また前記目的を達成するためになされた本願請求項6の発明は、イオン交換材を保持したイオン交換手段であって、測定用のイオン交換材を収容する保持部と、未使用のイオン交換材を収容するチャンバと、任意回数の測定終了後に使用済イオン交換材を前記本体外に排出するとともに、前記チャンバに収容されたイオン交換材を前記本体に導入する自動交換手段とを備えたイオン交換手段である。

【0015】

本願請求項7の発明は、請求項6の発明にかかり、前記イオン交換手段が、3個のロータリー溝a、b及びcを有する6方切り替え式のロータリーバルブ、未使用のスラリー状イオン交換材を収容するチャンバ、チャンバ内のスラリー状イオン交換材を前記ロータリーバルブに導入するための移送液を収容する移送液タンク及び移送液を送液する送液手段とから構成されていることを特徴とする。

【0016】

本願請求項8の発明は、請求項6の発明にかかり、前記イオン交換手段が、その両端が紐状イオン交換材のみを通過可能とするシール材で密閉された管、未使用の紐状イオン交換材を収容するチャンバ及びチャンバ内の紐状イオン交換材を前記管の一端から内部に導入し、他端から管外に排出する送り手段とから構成されていることを特徴とする。

【0017】

本願請求項9の発明は、請求項6の発明にかかり、前記交換手段が所定回数の測定毎に前記イオン交換材を新たなイオン交換材と交換するものであることを特徴とする。本願請求項10の発明は、請求項6の発明にかかり、前記イオン交換材がイオン交換樹脂又はイオン交換繊維であることを特徴とする。以下、本発明について詳細に説明する。

【0018】

本発明は、前記した課題を、任意回数の測定に要求されるイオン交換材を本体に収容しておき、当該回数の測定を終了したときには、前記イオン交換材を本体外へ排出するとともに、未使用のイオン交換材を自動的に導入して交換する、という構成を採用して解決するものである。すなわち、測定に当たっては任意回数の測定に必要な、少量のイオン交換材のみを使用し、測定後には、イオン交換材の本体は繰り返し使用するが、使用済のイオン交換材は本体外に排出し、未使用ものと交換することで、分離能の低下を招かず、またイオン交換材の消耗を防止して常に正確な目的イオン種の分析を実現するのである。また、使用済のイオン交換材は、本体外に排出した後、測定とは無関係に、すなわち測定のための流路系とは切り話された場所で再生した後、未使用のイオン交換材として再利用可能なことはいうまでもない。再生を測定とは無関係に行うことで、再生時間の制限を無くし、ゆっくりと再生を行うことができるため、本発明では、従来のように再生液を常時流通して再生液を大量に消費・廃棄する必要がない。

【0019】

本発明のICシステムに具備されるサプレッサ手段は、その本体内に任意回数の測定に対して十分なサプレス効果を発揮する容量のイオン交換材を収容する。イオン交換材は、サプレスされるべき目的イオン種によって適宜選択されるイオン交換樹脂やイオン交換繊維、イオン交換膜等である。任意回数の測定に対して十分なこれらイオン交換材の容量は、例えば予備的な試験を実施したうえで決定すれば良い。この本体に収容されるイオン交換材とは別に、未使用のイオン交換材は、チャンバに収容される。そして、任意回数の測定に使用した本体内のイオン交換材は、自動交換手段によって本体外に排出され、同時に又はその後、本体

内には前記自動交換手段によって未使用のイオン交換材が前記チャンバから本体内に自動的に導入される。

【 0 0 2 0 】

本発明の I C システム等では、任意回数の測定が終了した時点で、I C システムの操作者が前記自動交換手段を操作してイオン交換材を未使用のものと交換するように構成することができるが、例えば I C システムに制御手段を設け、所定回数の測定毎に、操作者の指示がなくともイオン交換材を自動的に交換するように構成することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

任意回数としては、1 から 5 回程度を設定することが特に好ましい。これは、1 から 5 回程度の測定に要するイオン交換材の容量が極めて微量であるため、本体を含め、イオン交換手段を小型化するのに有利であること、サプレッサ手段や I C システムの信頼性を高め、高精度の測定結果を得るうえで特に好ましい、等の理由による。

【 0 0 2 2 】

本発明の I C システムにおいて、サプレッサ手段以外の各手段は、従来の技術として本明細書に開示した、従来公知の各種 I C システムと同様である。その一例を述べれば、測定に供する試料を自動的にサンプリング手段（オートサンブラ）の所定の位置に搬送する試料移送手段、一定量の試料を自動的にサンプリングする前記サンプリング手段、サンプリングした試料を分離手段に送液するための送液ポンプ、送液された試料を目的イオン種毎に分離する、イオン交換樹脂が充填された分離カラム等の分離手段、分離カラムによる目的イオン種の分離に対して最適化された溶離液、本発明のサプレッサ手段、そして目的イオン種を検出するための、電気伝導度検出器等の検出手段、検出手段からの電気信号を目視又はチャート等に出力したり、電子的なデータとして保管するための手段、送液手段、サンプリング手段、検出手段等を制御するための制御手段、そして、前記した各手段を連結して液体や電気信号の受け渡しを行う配管やケーブル等の連結手段等である。上記以外の手段を追加したり、また状況によっては不必要な手段を排除しても何ら差し支えはない。

【0023】

上述したICシステムにおけるサプレッサ手段は、それ単独でもイオン交換手段としての用途を有する（サプレッサ手段として用いた場合にサプレス効果を発揮するイオン種に対し、イオン交換能を発揮することは当然である）。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のサプレッサ手段及び該サプレッサ手段を具備するICシステムについて、図面に表した形態に基づき更に詳細な説明を行うが、これらは本発明の一実施形態であり、本発明を限定するものではない。

【0025】

図1は、本発明のイオン交換手段と、これをサプレッサ手段として具備するICシステムの具体例を示す図である。図中、1は未使用のイオン交換材（スラリー状のイオン交換樹脂）を収容するチャンバ、2は未使用のイオン交換材をサプレッサ手段の本体に送液するための送液手段（送液ポンプ）、3は未使用のイオン交換材をサプレッサ手段本体に移送するための移送液を収容する移送液タンク（移送液は、目的イオン種の測定に影響を与えないものである）、4は、3個のロータリー溝a、b及びcを有する6方切り替え式のロータリーバルブを利用したサプレッサ手段本体、5は検出手段（電気伝導度検出器）、6はイオン交換樹脂が充填された、目的イオン種を分離するための分離手段（イオン交換カラム）、7は一定量の試料を採取するためのサンプラー、8は送液ポンプ、9は溶離液タンク、10は移送液は通過可能であるが、イオン交換材は通過させないフィルタ、11は排出された使用済イオン交換材用のタンクである。

【0026】

このサプレッサ手段では、分離手段からの流路はロータリー溝aで前記検出手段への流路と連結され、前記送液手段から前記チャンバに至る流路はロータリー溝bで第3のロータリー溝への流路と連結され、そして、ロータリー溝bからの流路はロータリー溝cで本体外に向かう流路と連結され、そして、ロータリー溝aの前記分離手段側、ロータリー溝aの前記検出手段側、ロータリー溝bのロータリー溝c側には、それぞれイオン交換材を通過させないフィルタ10が設置さ

れている。

【0027】

本図の例においては、ロータリーバルブの溝 a の位置では測定のためのイオン交換材が保持されており、溝 b の位置では未使用のイオン交換材が自動的に導入され、そして溝 c の位置では使用済のイオン交換材が自動的に本体外に排出される。従って、ロータリーバルブはサプレッサ手段の本体であると同時に、前記送液手段やチャンバ等とともに、使用済イオン交換材を本体外に自動的に排出し、チャンバから新たなイオン交換材を自動的に導入するための自動交換手段の一部を構成するものである。

【0028】

本例のように、イオン交換材としてイオン交換樹脂を用い、これを一定回数の測定毎にチャンバーからサプレッサ手段本体に移送する構成では、イオン交換材として、 $10\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ の微粒子とすることが好ましい。粒子径が $10\mu\text{m}$ より極端に小さいと、スラリー状態でもチャンバーの底部に沈殿、凝固し、サプレッサ本体への移送が困難となる可能性があるため、チャンバー等に攪拌手段を配置する等の対処が必要になる。また、サプレッサ手段に配置した、一定量のイオン交換材をサプレッサ手段に移送するためのフィルタについても、その穴径を小さくする必要が生じ、イオン交換材の移送経路における圧力上昇等に対処する必要も生じる。逆に本例の構成では、粒子径が $500\mu\text{m}$ より極端に大きくなると、サプレッサ本体にイオン交換材を移送・充填した際の充填密度が低くなる。

【0029】

図1では、ロータリーバルブの溝 a にて分離手段 6 からの溶出液についてサプレッサが行われ、サプレッサ後の溶出液は検出手段 5 で検出される。このとき、溝 b に対しては、送液手段 2 により、チャンバー 1 内にスラリー状態で収容されているイオン交換材が移送液 3 に分散した状態で移送され、充填される。なお、溝 b の溝 c 側への出口にはイオン交換材を通過しないフィルタ 10 が取り付けられており、一定量のイオン交換材が溝 c に充填された後は、移送液のみが移送され、送液手段 2 で連続送液しても、一定量以上のイオン交換材が浪費されることはな

い。送液手段2による連続送液により、移送液は溝bを通過した後に排出されるが、この排出された移送液は溝cに導入され、溝c中の使用済イオン交換材をタンク11へ排出する。このタンクは、適宜空のタンクと交換し、使用済イオン交換材の再生を行うことが可能である。本発明では一定時間内に再生を行う必要がないため、例えば全測定を終了後、タンク内の液体をイオン交換材を再生するための再生液と置換して放置する等すれば良い。

【0030】

例えば1回の測定が完了すると、本体であるロータリーバルブ4は右回りに120度回転し、図1における溝aの位置に、溝bの位置にあった溝が送られる。この状態で次の測定を行うとともに前述の工程を繰り返す。

【0031】

上記例では、3個のロータリー溝を有する六方ロータリーバルブを用いたが、これは六方バルブが必須であることを示すものではない。例えば、2個のロータリー溝を有する四方ロータリーバルブと電磁弁の組み合わせや、四方ロータリーバルブを2個組み合わせることによっても、イオン交換材を自動的に導入するという本願発明の作用は達成可能である。

【0032】

図2は、本発明のイオン交換手段と、これをサプレッサ手段として具備するICシステムの具体例を示す図である。図中、12は紐状のイオン交換材（イオン交換繊維）（本例では、イオン交換繊維のうち管内に導入されている部分が測定に使用されるイオン交換材である）、13はU字管、14はU字管の両端に配置された、紐状イオン交換材1のみを通過可能とするシール材（Oリング）である。なお本図では、イオン交換材をU字管の一端から矢印方向に管内部に導入し、矢印方向に他端から管外に排出する送り手段（モータと巻き取り具からなる手段）及び未使用のイオン交換材を収容するチャンバは示していない。

【0033】

本例では、U字管の一方の端はジョイント16により分離手段からの流路と連結され、そして、U字管の他の端はジョイント15により検出手段への流路に連結されており、ジョイント16からU字管内に導入された溶出液は、イオン交換

材に接触されてサプレスした後、ジョイント15から検出手段に導かれ、検出される。

【0034】

本図の例では、U字管がサプレッサの本体であり、U字管内に導入される以前のイオン交換材を収容している不図示の部分がチャンバであり、前記した送り手段が自動交換手段である。

【0035】

本例のように、サプレッサ手段におけるイオン交換材としてイオン交換繊維を用い、これを一定回数の測定毎にサプレッサ手段の本体であるU字管から排出する構成では、一定の長さや弾性、引っ張り強度を有するイオン交換繊維と、これを巻き取る等して送るためのモータ等の送り手段、そして、U字管内へのイオン交換繊維の出し入れを可能としつつ、U字管内を流通する溶離液が外部に漏れないようにするためのシール材が必要である。イオン交換繊維は、通常の市販品を用いることができ、シール材としては溶離液に対して不活性で、かつ、耐摩耗性に優れたシリコンシール材等を使用することが好ましい。

【0036】

実施例

図1に示した本発明のICシステムにおいて、溶離液として1.2 mM四ホウ酸ナトリウム、0.2 mM炭酸ナトリウム及び6.5 mM水酸化ナトリウムの混合水溶液、分離カラムにTSK gel Super IC-Anion（商品名、内径4.6 mm、長さ15 cm、東ソー（株）製）、イオン交換材としてMuromac 50W×8（商品名、室町化学（株）製）、イオン交換材の移送液純水を用い、流速0.8 ml/分、カラム温度40℃という条件下で、標準陰イオン（1 フッ化物イオン2 mg/l、2 塩化物イオン2 mg/l、3 亜硝酸イオン10 mg/l、4 臭化物イオン10 mg/l、5 硝酸イオン10 mg/l、6 硫酸イオン10 mg/l、7 リン酸イオン20 mg/lの混合水溶液）を20 μlずつ、3回に渡って連続測定して得られたクロマトグラムを図3に示す。

【0037】

なお、サプレッサ手段4の溝a、b及びcそれぞれの容量は200 μlであり

、本実施例では1回の測定毎にサプレッサ手段4の本体であるロータリーバルブを回転させてイオン交換材を交換した。図3から、各測定におけるバックグラウンド電気伝導率は $7\mu\text{S}/\text{cm}$ と良好なサプレス効果が達成され、本例のサプレッサ手段及びそれを具備するICシステムにより、測定毎に正確に一定量のイオン交換材が新たなものと交換され、その結果、良好な陰イオン測定が実現できたことが明らかとなった。なお、サプレッサを使用しない場合の溶出液のバックグラウンド電気伝導率は $1200\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば従来のサプレッサ手段や従来のサプレッサ手段を具備したICシステムに比較して以下のような効果が達成される。

【0039】

(1) 交換用のイオン交換材を十分に準備しておき、これを使用済のイオン交換材と交換していくことにより、イオン交換材中のイオン交換基が試料や溶出液に含まれる目的イオン種の対イオンによって置換され、サプレス効果が低下するということがないから、測定回数が制限されることはなく、また常に消耗していないイオン交換材を使用することから結果の正確性を損なうことなしに連続的な測定が可能である、

(2) 連続測定を可能とするにあたりカラム容量を大きくしている分けではないから、分離能の低下を招くことはない、

(3) 使用済のイオン交換材を再生する場合であっても、一定時間内に再生を終了する必要があるから、再生液を常時流通させて再生する必要がなく、従って再生液を大量に消費し、これが廃液となることがない、

(4) また使用済のイオン交換材を再生する場合には、ICの流路系に影響を与えない場所での再生が可能であるから、ICにおける送液手段を停止し、流路系に加わっている圧力を解放したり、再生後に前記流路系に異常なきことや、流路系の内圧等がそれまでに行った測定と同等であることを確認する必要がない、

(5) サプレッサカラムを切り替えるサプレッサ手段で見られる、有機化合物やある種の重金属の吸着による劣化を防止することが可能である、

(6) 具体例に示したように、本発明のサプレッサ手段は、ロータリーバルブ等を用いて構成することができ、特殊なデバイスを必要としないためにコスト的な負担が少ない、

(7) 溶離液を単に流通させるだけでサプレスするため、電気化学的抑制又は電気化学的にサプレスするものに比較して、電極面積と印加電圧の関係によってサプレッサ内形状が目的イオン種の分離能を低下させてしまうということがない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明のサプレッサ手段及び該手段を具備する IC システムの一例を説明するための図である。

【図 2】

図 2 は、本発明のサプレッサ手段及び該手段を具備する IC システムの一例を説明するための図である。

【図 3】

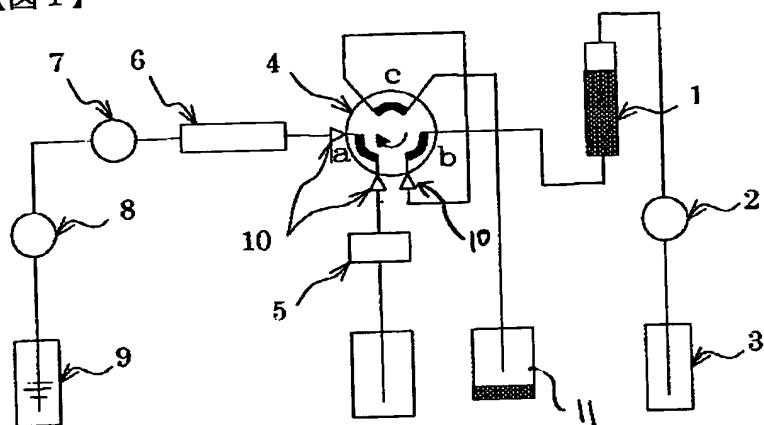
図 3 は、図 1 に示した IC システムによる、標準陰イオンの測定結果を示す図である。図中、上から順に、第 1 回目の測定結果 (1 s t)、第 2 回目の測定結果 (2 n d) そして第 3 回目の測定結果 (3 r d) を示し、横軸は各目的イオン種の溶出時間 (分)、縦軸は任意単位を示す。また図中、F はフッ化物イオン、Cl は塩化物イオン、NO₂ は亜硝酸イオン、Br は臭化物イオン、NO₃ は硝酸イオン、SO₄ は硫酸イオン、PO₄ はリン酸イオンをそれぞれ示す。

【符号の説明】

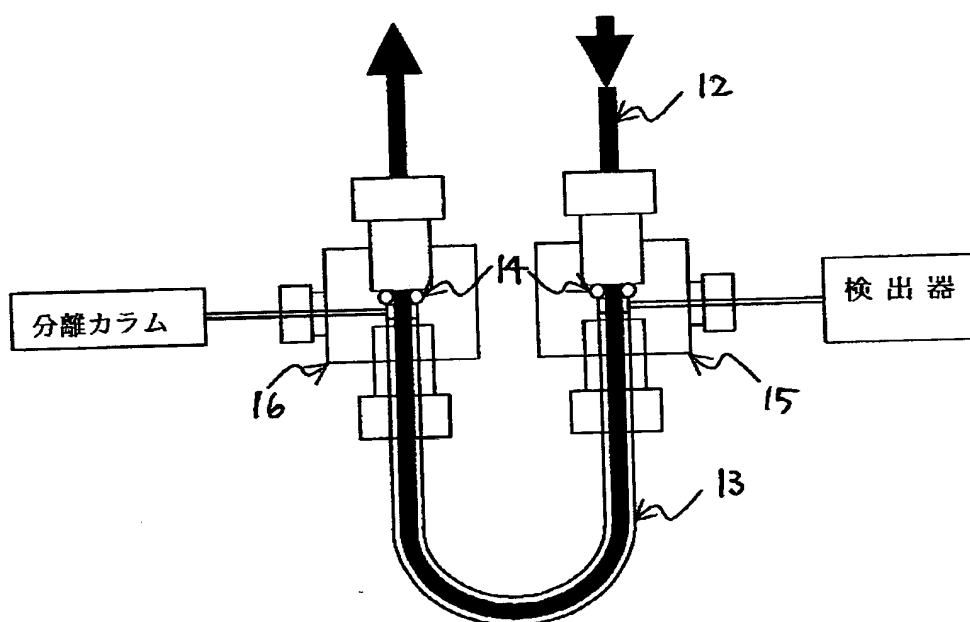
1 チャンバー、2 送液手段 (ポンプ)、3 移送液 (移送液タンク)、4 ロータリーバルブ、5 検出手段 (電気伝導度検出器)、6 分離手段 (イオン交換カラム)、7 サンプラー、8 送液ポンプ、9 溶離液タンク、10 フィルタ、11 タンク、12 イオン交換繊維、13 U字管、14 シール材、15・16 ジョイント

【書類名】 図面

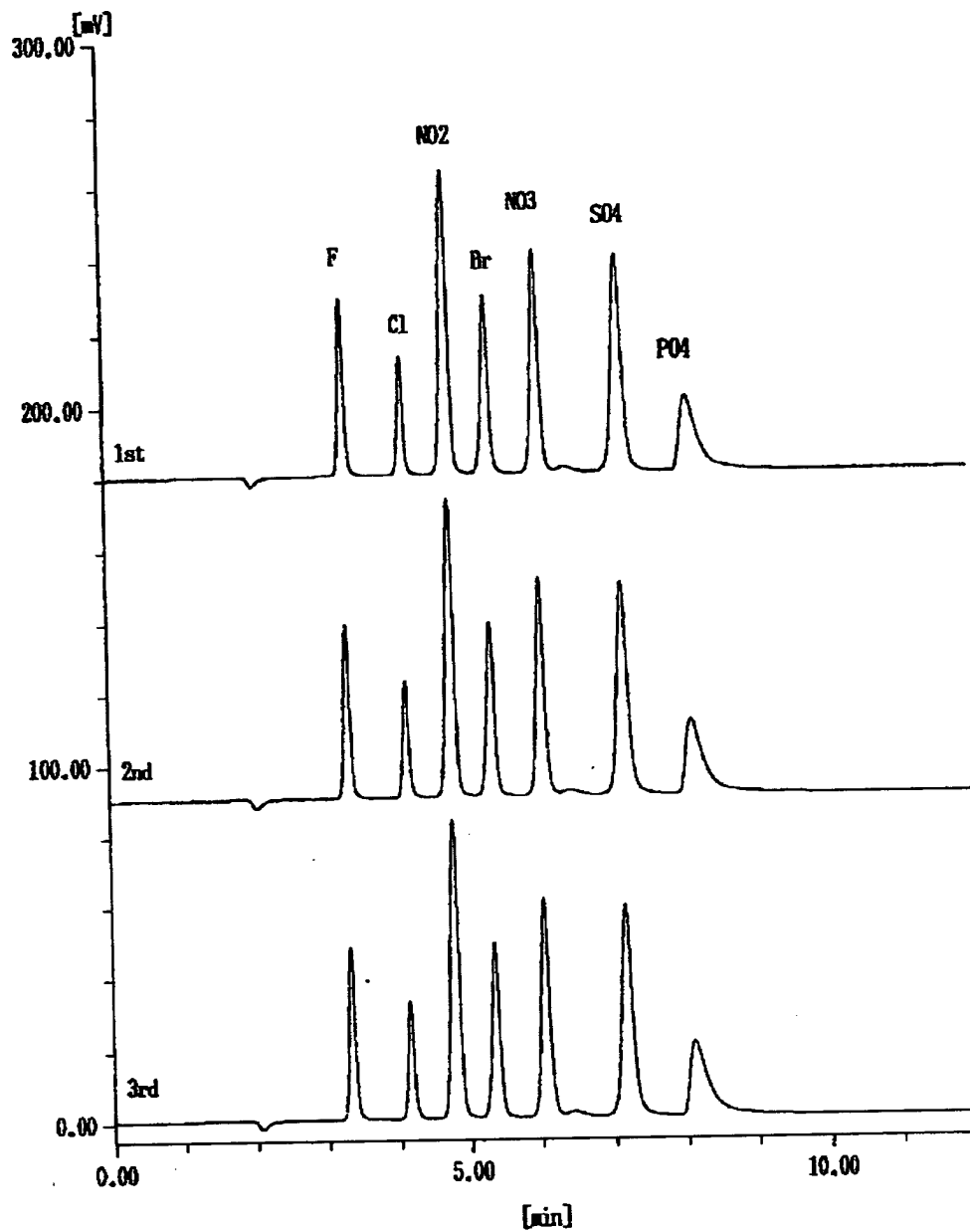
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】特に再生液を連続的に流通させる必要がなく、廃液の排出を極力防止できるとともに、サプレッス効果の低減や目的イオン種の分離能の低下を招くことなしに、連続的に多数回の測定を実施して、試料中の微量イオン種を高感度に測定するためのイオンクロマトグラフシステムを提供する。

【解決手段】サプレッサ手段として、測定用のイオン交換材を収容する本体と、未使用のイオン交換材を収容するチャンバと、任意回数の測定終了後に使用済イオン交換材を前記本体外に排出するとともに、前記チャンバに収容されたイオン交換材を前記本体に導入する自動交換手段とを備えたサプレッサ手段を具備する、前記イオンクロマトグラフシステム。

【選択図】図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県新南陽市開成町4560番地

氏 名 東ソー株式会社